

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC879 U.S. PTO

09/911489



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 7月27日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-227183

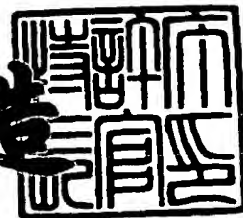
出 願 人
Applicant(s):

株式会社豊田中央研究所

2001年 6月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3057296

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000011332

【提出日】 平成12年 7月27日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01D 53/36

【発明の名称】 複合酸化物とその製造方法及び排ガス浄化用触媒とその製造方法

【請求項の数】 43

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 森川 彰

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 畑中 美穂

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 今川 晴彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 須田 明彦

【特許出願人】

【識別番号】 000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代表者】 高橋 理一

【代理人】

【識別番号】 100081776

【弁理士】

【氏名又は名称】 大川 宏

【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合酸化物とその製造方法及び排ガス浄化用触媒とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に少なくとも Al_2O_3 、 CeO_2 及び ZrO_2 からなる金属酸化物又は固溶体が 50nm 以下の微粒子として分散し、該凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なることを特徴とする複合酸化物。

【請求項 2】 CeO_2 及び ZrO_2 は少なくとも一部が固溶体となっていることを特徴とする請求項 1 に記載の複合酸化物。

【請求項 3】 前記凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、該希土類元素酸化物の $70\text{mol}\%$ 以上が Al_2O_3 中に固溶していることを特徴とする請求項 1 ～ 2 に記載の複合酸化物。

【請求項 4】 粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に少なくとも Al_2O_3 、 ZrO_2 及び TiO_2 からなる金属酸化物又は固溶体が 50nm 以下の微粒子として分散し、該凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なることを特徴とする複合酸化物。

【請求項 5】 ZrO_2 及び TiO_2 は少なくとも一部が固溶体となっていることを特徴とする請求項 4 に記載の複合酸化物。

【請求項 6】 前記凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、該希土類元素酸化物の $70\text{mol}\%$ 以上が Al_2O_3 中に固溶していることを特徴とする請求項 4 ～ 5 に記載の複合酸化物。

【請求項 7】 粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に少なくとも Al_2O_3 及び CeO_2 が 50nm 以下の微粒子として分散し、該凝集粒子は表面と内部とで Al_2O_3 及び CeO_2 の分布が異なることを特徴とする複合酸化物。

【請求項 8】 前記凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、該希土類元素酸化物の $70\text{mol}\%$ 以上が Al_2O_3 中に固溶していることを特徴とする請求項 7 に記載の複合酸化物。

【請求項 9】 Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 の金属酸化物又は固溶体からなり、 CeO_2 中への Y_2O_3 の固溶率が $10\text{mol}\%$ 以下であり、 ZrO_2 への Y_2O_3 の固溶率が $90\text{mol}\%$ 以上であることを特徴とする複合酸化物。

【請求項 1 0】 粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 からなる金属酸化物又は固溶体が 50nm 以下の微粒子として分散していることを特徴とする請求項 9 に記載の複合酸化物。

【請求項 1 1】 前記凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なることを特徴とする請求項 1 0 に記載の複合酸化物。

【請求項 1 2】 前記凝集粒子はさらに Y_2O_3 を除く希土類元素酸化物を含み、該希土類元素酸化物の $70\text{mol}\%$ 以上が Al_2O_3 中に固溶していることを特徴とする請求項 9 ～ 1 1 に記載の複合酸化物。

【請求項 1 3】 前記希土類元素酸化物は La_2O_3 であることを特徴とする請求項 3、請求項 6、請求項 8 及び請求項 1 2 の少なくとも一つに記載の複合酸化物。

【請求項 1 4】 金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、該酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数の該酸塩の水溶液を逐次添加して沈殿物を生成し、該沈殿物を焼成して請求項 1 ～ 1 3 の少なくとも一つに記載の複合酸化物を製造することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【請求項 1 5】 第 1 金属元素を含む水溶液から該第 1 金属元素を含む第 1 沈殿を生成し、該第 1 金属元素とは別の第 2 金属元素を含む水溶液から該第 2 金属元素を含む第 2 沈殿を生成し、該第 1 沈殿と該第 2 沈殿を混合した混合物を焼成して請求項 1 ～ 1 3 の少なくとも一つに記載の複合酸化物を製造することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【請求項 1 6】 Al 、 Ce 及び Zr を含む水溶液から Al 、 Ce 及び Zr を含む第 1 沈殿を生成し、次いで Al を含む水溶液から Al を含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 1 7】 Al を含む水溶液から Al を含む第 1 沈殿を生成し、次いで Al 、 Ce 及び Zr を含む水溶液から Al 、 Ce 及び Zr を含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 1 8】 Al を含む水溶液から Al を含む第 1 沈殿を生成し、次いで Ce 及び Zr を含む水溶液から Ce 及び Zr を含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 1 9】 Ce及びZrを含む水溶液からCe及びZrを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAlを含む水溶液からAlを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 2 0】 希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第 1 沈殿を生成し、次いでCe及びZrを含む水溶液からCe及びZrを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 2 1】 Ce及びZrを含む水溶液からCe及びZrを含む第 1 沈殿を生成し、次いで希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 2 2】 希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAl, Ce及びZrを含む水溶液からAl, Ce及びZrを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 2 3】 Al, Ce及びZrを含む水溶液からAl, Ce及びZrを含む第 1 沈殿を生成し、次いで希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 2 4】 Al, Zr及びTiを含む水溶液からAl, Zr及びTiを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAlを含む水溶液からAlを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 2 5】 Alを含む水溶液からAlを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAl, Zr及びTiを含む水溶液からAl, Zr及びTiを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 2 6】 Al, Zr及びTiを含む水溶液からAl, Zr及びTiを含む第 1 沈殿を生成し、次いで希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 2 7】 希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAl, Zr及びTiを含む水溶液からAl, Zr及びTiを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 2 8】 Alを含む水溶液からAlを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAl及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 2 9】 Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAlを含む水溶液からAlを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 3 0】 希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAl及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 3 1】 Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第 1 沈殿を生成し、次いで希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 3 2】 Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第 1 沈殿を生成し、次いでZr及びYを含む水溶液からZr及びYを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 3 3】 Zr及びYを含む水溶液からZr及びYを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAl及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 3 4】 Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAl, Zr及びYを含む水溶液からAl, Zr及びYを含む第 2 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 3 5】 Al, Zr及びYを含む水溶液からAl, Zr及びYを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAl及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第 2 沈殿を生成す

ることを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 3 6】 Al 及び Ce を含む水溶液から Al 及び Ce を含む第 1 沈殿を生成し、次いで Y を除く希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から Y を除く希土類元素の一種及び Al を含む第 2 沈殿を生成し、さらに Zr 及び Y を含む水溶液から Zr 及び Y を含む第 3 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 3 7】 Zr 及び Y を含む水溶液から Zr 及び Y を含む第 1 沈殿を生成し、次いで Y を除く希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から Y を除く希土類元素の一種及び Al を含む第 2 沈殿を生成し、さらに Al 及び Ce を含む水溶液から Al 及び Ce を含む第 3 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 3 8】 Al 及び Ce を含む水溶液から Al 及び Ce を含む第 1 沈殿を生成し、次いで Y を除く希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から Y を除く希土類元素の一種及び Al を含む第 2 沈殿を生成し、さらに Al, Zr 及び Y を含む水溶液から Al, Zr 及び Y を含む第 3 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 3 9】 Al, Zr 及び Y を含む水溶液から Al, Zr 及び Y を含む第 1 沈殿を生成し、次いで Y を除く希土類元素の一種及び Al を含む水溶液から Y を除く希土類元素の一種及び Al を含む第 2 沈殿を生成し、さらに Al 及び Ce を含む水溶液から Al 及び Ce を含む第 3 沈殿を生成することを特徴とする請求項 1 4 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 4 0】 前記希土類元素の一種は La であることを特徴とする請求項 2 0、請求項 2 1、請求項 2 2、請求項 2 3、請求項 2 6、請求項 2 7、請求項 3 0、請求項 3 1、請求項 3 6、請求項 3 7、請求項 3 8 及び請求項 3 9 の少なくとも一つに記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 4 1】 請求項 1 ～請求項 1 3 の少なくとも一つに記載の複合酸化物に貴金属を担持してなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項 4 2】 金属の酸塩を含む第 1 水溶液と、金属の酸塩と貴金属塩を含む第 2 水溶液を用意し、該酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に該第 1

水溶液と、該第 2 水溶液を逐次添加して沈殿物を生成し、該沈殿物を焼成して該貴金属を含む複合酸化物を得ることを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項 4 3】 第 1 金属元素を含む第 1 水溶液から該第 1 金属元素を含む第 1 沈殿を生成し、該第 1 金属元素とは別の第 2 金属元素を含む第 2 水溶液から該第 2 金属元素を含む第 2 沈殿を生成し、該第 1 水溶液及び該第 2 水溶液の少なくとも一方には予め貴金属が含まれた状態で沈殿が生成され、該第 1 沈殿と該第 2 沈殿を混合した混合物を焼成して該貴金属を含む複合酸化物を得ることを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排ガス浄化用触媒の担体として有用な複合酸化物とその製造方法、及びこの複合酸化物を担体として用いた排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、排ガス中の CO 及び HC の酸化と NO_x の還元とを同時に行って浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性ハニカム基材に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなる担体層を形成し、その担体層に白金 (Pt) やロジウム (Rh) などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】

ところで排ガス浄化触媒に用いられる担体の条件としては、比表面積が大きく耐熱性が高いことが挙げられ、一般には Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 などが用いられることが多い。また酸素吸蔵能をもつセリアを併用することで、排ガスの雰囲気変動を緩和することも行われている。さらに、 CeO_2 を ZrO_2 との複合酸化物とすることで、 CeO_2 の酸素吸蔵放出能 (以下、OSC という) の耐久性を向上できることも知られている。

【0004】

ところが従来の排ガス浄化用触媒では、 800°C を超えるような高温にさらされ

ると、担体の比表面積の低下、触媒貴金属のシンタリングが生じ、さらには CeO_2 のもつ OSCも低下するために、浄化性能が著しく低下するという不具合があった。

【0005】

そこで特開平4-4043号公報には、 Al_2O_3 、 CeO_2 及び ZrO_2 の複合酸化物からなる複合酸化物担体に触媒貴金属を担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。そして、このような複合酸化物担体に任意の触媒貴金属を担持した触媒は、 850°C の高温焼成を行った後でも高い浄化性能を有し、同公報にはその理由として CeO_2 のOSCの低下が抑制されるからと記載されている。

【0006】

このような複合酸化物担体は、アルコキシド法、共沈法などにより複数の金属元素を含む酸化物前駆体を調製し、それを焼成することで製造されている。中でも共沈法は、アルコキシド法などに比べて原料コストが安価であるため、得られる複合酸化物も安価となる利点があり、複合酸化物の製造に広く用いられている。

【0007】

例えば特開平9-141098号公報には、Rhを触媒貴金属とし、Mg, Ca, Sr, Ba, Y及びLaから選ばれる金属の水溶性塩とZrの水溶性塩との混合水溶液から共沈させ、それを焼成してなる複合酸化物から構成された触媒成分担持層をもつ排ガス浄化用触媒が記載されている。このような複合酸化物担体とすることにより、Rhの高温耐久性と触媒活性が向上し、高温耐久後の低温活性や浄化性能が著しく向上する。

【0008】

また CeO_2 に ZrO_2 を固溶させることにより高温耐久性が向上して高温耐久後も高いOSCを示すことが知られ、 Al_2O_3 にLaなどの希土類元素の酸化物を固溶させることにより耐熱性が向上することも知られている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

ところが近年の排ガス規制の強化、あるいは高速走行の増加などにより、排ガ

ス温度はきわめて高くなっている。そのため複合酸化物担体を用いても、比表面積の低下や触媒貴金属の粒成長が生じて耐熱性が不十分となる場合があり、さらなる耐熱性の向上が求められている。また燃料中の硫黄成分が燃焼して生成した SO_x が担体上に吸着し、触媒貴金属を覆うことによる浄化能の低下現象（硫黄被毒）も問題となっている。

【 0 0 1 0 】

これらの不具合は、複合酸化物を構成する各金属元素の特徴が十分に発現されていないところにあると考えられる。

【 0 0 1 1 】

例えばAl, Ce及びZrを含む水溶液から共沈法によって生成された沈殿を焼成してなる複合酸化物では、 $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 固溶体が Al_2O_3 を介在した50nm以下の微粒子を一次粒子とし、それが凝集した粒径20 μm 以下の凝集粒子となっている。そのためこの複合酸化物を担体とした排ガス浄化用触媒では、貴金属が高分散担持されるため、 $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 固溶体粉末と Al_2O_3 粉末とを混合してなる担体を用いた触媒に比べて活性が高く OSCも向上する。

【 0 0 1 2 】

しかしながら介在する Al_2O_3 粒子は、結晶性が低いために市販の安定化 Al_2O_3 に比べて耐熱性が低く、この Al_2O_3 粒子上に担持された貴金属は粒成長しやすいという不具合があり、排ガス浄化用触媒とした場合に耐久性が期待されたほどに向上しないという問題がある。またAl, Ce及びZrを含む水溶液中にさらにLaを混合すれば、Laが Al_2O_3 の安定化に寄与すると考えらるが、実際は生成する La_2O_3 の大部分が $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 固溶体側に固溶してしまい、 Al_2O_3 の安定化への寄与が低下するばかりか $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 固溶体の OSC能も低下させるという不具合がある。

【 0 0 1 3 】

また $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ 固溶体は、硫黄被毒に対する耐性が大きいことがわかり、 Al_2O_3 と複合化させることで耐硫黄被毒性に優れ、かつ高比表面積を有する触媒とすることができる。そこでAl, Zr及びTiを含む水溶液から共沈法によって生成された沈殿を焼成してなる複合酸化物を担体とすることが想起された。このような担体では、 $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ 固溶体と Al_2O_3 とが互いに50nm以下の微粒子状態で共存して

高分散しているので、耐硫黄被毒性が一層向上することが期待される。

【0014】

ところがこの複合酸化物では、 ZrO_2-TiO_2 固溶体と Al_2O_3 とが互いに50nm以下の微粒子状態であるために耐熱性に不足するという不具合がある。そこでLaの添加を試みたが、Al, Zr, Ti及びLaを含む水溶液から共沈法によって生成された沈殿を焼成してなる複合酸化物では、塩基性の La_2O_3 が ZrO_2-TiO_2 固溶体側に固溶してしまい、上記と同様にLaは Al_2O_3 の安定化に寄与せず、かえって耐硫黄被毒性が低下するという現象が認められた。

【0015】

さらに、 $CeO_2-Al_2O_3$ 複合酸化物は、硫黄を含まず 500～800℃の低中温域でかつストイキ近傍の排ガス中で用いられる排ガス浄化用触媒の担体として有用であり、貴金属の粒成長を抑制する効果の大きな CeO_2 の高比表面積化が求められている。そこでCe及びAlを含む水溶液から共沈法によって生成された沈殿を焼成してなる複合酸化物を担体とすることが想起された。このような担体を用いた触媒では、 CeO_2 粒子間に Al_2O_3 粒子が介在して互いに50nm以下の微粒子状態で高分散しているので、 CeO_2 としての比表面積が向上しリッチ～リーン変動雰囲気下での貴金属の粒成長を一層抑制することができる。

【0016】

ところがこの触媒では、Ptの粒成長抑制効果は大きいものの、Rhの劣化が促進されるという不具合があることが明らかとなった。また Al_2O_3 粒子の耐熱性が不足し、そのため CeO_2 粒子の粒成長が生じて比表面積が低下するという問題がある。

【0017】

そして $CeO_2-Al_2O_3$ 複合酸化物と $ZrO_2-Y_2O_3$ 固溶体とからなる複合酸化物を担体とした触媒は、 $CeO_2-Al_2O_3$ 複合酸化物粉末と $ZrO_2-Y_2O_3$ 固溶体粉末とがボールミルなどで物理混合され、それにPtなどを担持して調製されている。この触媒では、 $CeO_2-Al_2O_3$ 複合酸化物による変動雰囲気下におけるPtの粒成長抑制効果と、 $ZrO_2-Y_2O_3$ 固溶体によるリーン雰囲気下での粒成長抑制効果が共存するため、リッチ～リーン変動耐久試験後ばかりでなくリーン定常耐久試験後にも高い活性を示

す。

【 0 0 1 8 】

しかしながらこの触媒では、 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物粉末と $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体粉末とが物理混合されているだけであるため、一次粒子の分散性が低く、Ptの分散性も低くなるためHCの低温着火性が低いという問題がある。

【 0 0 1 9 】

そこで共沈法により担体を製造することが検討されたが、 CeO_2 と ZrO_2 及び Y_2O_3 が固溶体を形成してしまい、 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物粉末と $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体とが共存した状態の担体を製造することは困難であって、十分な触媒性能が得られなかった。

【 0 0 2 0 】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、複合酸化物を構成する各金属元素の特徴が最大に発現され、排ガス浄化用触媒の担体として有用な複合酸化物とすることを目的とする。

【 0 0 2 1 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の複合酸化物の特徴は、粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に Al_2O_3 、 CeO_2 及び ZrO_2 からなる金属酸化物又は固溶体が 50nm 以下の微粒子として分散し、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なることにある。

【 0 0 2 2 】

上記複合酸化物において、 CeO_2 及び ZrO_2 は少なくとも一部が固溶体となることが望ましく、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み希土類元素酸化物の $70\text{mol}\%$ 以上が Al_2O_3 中に固溶していることが望ましい。

【 0 0 2 3 】

また本発明のもう一つの複合酸化物の特徴は、粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に Al_2O_3 、 ZrO_2 及び TiO_2 からなる金属酸化物又は固溶体が 50nm 以下の微粒子として分散し、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なることにある。

【 0 0 2 4 】

この複合酸化物において、 ZrO_2 及び TiO_2 は少なくとも一部が固溶体となってい

ることが望ましく、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み希土類元素酸化物の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることが望ましい。

【0025】

さらに本発明のもう一つの複合酸化物の特徴は、粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に Al_2O_3 及び CeO_2 が50nm以下の微粒子として分散し、凝集粒子は表面と内部とで Al_2O_3 及び CeO_2 の分布が異なることにある。

【0026】

この複合酸化物においては、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることが望ましい。

【0027】

そしてさらに本発明のもう一つの複合酸化物の特徴は、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 の金属酸化物又は固溶体からなり、 CeO_2 中への Y_2O_3 の固溶率が10モル%以下であり、 ZrO_2 への Y_2O_3 の固溶率が90モル%以上であることにある。

【0028】

この複合酸化物においては、粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 からなる金属酸化物又は固溶体が50nm以下の微粒子として分散していることが望ましく、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なることが望ましい。

【0029】

そして凝集粒子はさらに Y_2O_3 を除く希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることが望ましい。

【0030】

また上記したそれぞれの複合酸化物においては、希土類元素酸化物は La_2O_3 であることが望ましい。

【0031】

上記した複合酸化物を製造するための本発明の複合酸化物の製造方法の特徴は、金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数の酸塩の水溶液を逐次添加して沈殿物を生成し、沈殿物を焼成することにある。

【 0 0 3 2 】

また上記した複合酸化物を製造するための本発明のもう一つの複合酸化物の製造方法の特徴は、第 1 金属元素を含む水溶液から第 1 金属元素を含む第 1 沈殿を生成し、第 1 金属元素とは別の第 2 金属元素を含む水溶液から第 2 金属元素を含む第 2 沈殿を生成し、第 1 沈殿と第 2 沈殿を混合した混合物を焼成することにある。

【 0 0 3 3 】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化する一つの方法の特徴は、Al, Ce及びZrを含む水溶液からAl, Ce及びZrを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAlを含む水溶液からAlを含む第 2 沈殿を生成することにある。

【 0 0 3 4 】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Alを含む水溶液からAlを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAl, Ce及びZrを含む水溶液からAl, Ce及びZrを含む第 2 沈殿を生成することにある。

【 0 0 3 5 】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Alを含む水溶液からAlを含む第 1 沈殿を生成し、次いでCe及びZrを含む水溶液からCe及びZrを含む第 2 沈殿を生成することにある。

【 0 0 3 6 】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Ce及びZrを含む水溶液からCe及びZrを含む第 1 沈殿を生成し、次いでAlを含む水溶液からAlを含む第 2 沈殿を生成することにある。

【 0 0 3 7 】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第 1 沈殿を生成し、次いでCe及びZrを含む水溶液からCe及びZrを含む第 2 沈殿を生成することにある。

【 0 0 3 8 】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Ce及び

Zrを含む水溶液からCe及びZrを含む第1沈殿を生成し、次いで希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成することにある。

【0039】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第1沈殿を生成し、次いでAl、Ce及びZrを含む水溶液からAl、Ce及びZrを含む第2沈殿を生成することにある。

【0040】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Al、Ce及びZrを含む水溶液からAl、Ce及びZrを含む第1沈殿を生成し、次いで希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成することにある。

【0041】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Al、Zr及びTiを含む水溶液からAl、Zr及びTiを含む第1沈殿を生成し、次いでAlを含む水溶液からAlを含む第2沈殿を生成することにある。

【0042】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Alを含む水溶液からAlを含む第1沈殿を生成し、次いでAl、Zr及びTiを含む水溶液からAl、Zr及びTiを含む第2沈殿を生成することにある。

【0043】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Al、Zr及びTiを含む水溶液からAl、Zr及びTiを含む第1沈殿を生成し、次いで希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成することにある。

【0044】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第1沈殿を生

成し、次いでAl、Zr及びTiを含む水溶液からAl、Zr及びTiを含む第2沈殿を生成することにある。

【0045】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Alを含む水溶液からAlを含む第1沈殿を生成し、次いでAl及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第2沈殿を生成することにある。

【0046】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、次いでAlを含む水溶液からAlを含む第2沈殿を生成することにある。

【0047】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第1沈殿を生成し、次いでAl及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第2沈殿を生成することにある。

【0048】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、次いで希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成することにある。

【0049】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、次いでZr及びYを含む水溶液からZr及びYを含む第2沈殿を生成することにある。

【0050】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Zr及びYを含む水溶液からZr及びYを含む第1沈殿を生成し、次いでAl及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第2沈殿を生成することにある。

【0051】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、次いでAl、Zr及びYを含む水溶液からAl、Zr及びYを含む第2沈殿を生成することにある。

【0052】

また本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Al、Zr及びYを含む水溶液からAl、Zr及びYを含む第1沈殿を生成し、次いでAl及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第2沈殿を生成することにある。

【0053】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、次いでYを除く希土類元素の一種及びAlを含む水溶液からYを除く希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成し、さらにZr及びYを含む水溶液からZr及びYを含む第3沈殿を生成することにある。

【0054】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Zr及びYを含む水溶液からZr及びYを含む第1沈殿を生成し、次いでYを除く希土類元素の一種及びAlを含む水溶液からYを除く希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成し、さらにAl及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第3沈殿を生成することにある。

【0055】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するもう一つの方法の特徴は、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、次いでYを除く希土類元素の一種及びAlを含む水溶液からYを除く希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成し、さらにAl、Zr及びYを含む水溶液からAl、Zr及びYを含む第3沈殿を生成することにある。

【0056】

本発明の複合酸化物の製造方法を具体化するさらにもう一つの方法の特徴は、Al、Zr及びYを含む水溶液からAl、Zr及びYを含む第1沈殿を生成し、次いでYを除く希土類元素の一種及びAlを含む水溶液からYを除く希土類元素の一種及び

Alを含む第2沈殿を生成し、さらにAl及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第3沈殿を生成することにある。

【0057】

上記した本発明の複合酸化物の製造方法において、希土類元素の一種はそれぞれLaであることが望ましい。

【0058】

そして本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、上記した本発明の複合酸化物にそれぞれ貴金属を担持してなることにある。

【0059】

また本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法の一つの特徴は、金属の酸塩と貴金属塩を含む水溶液を複数種類用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数の酸塩の水溶液を逐次添加して沈殿物を生成し、沈殿物を焼成して貴金属を含む複合酸化物を得ることにある。

【0060】

さらに本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法のもう一つの特徴は、第1金属元素を含む第1水溶液から第1金属元素を含む第1沈殿を生成し、第1金属元素とは別の第2金属元素を含む第2水溶液から第2金属元素を含む第2沈殿を生成し、第1水溶液及び第2水溶液の少なくとも一方には予め貴金属が含まれた状態で沈殿が生成され、第1沈殿と第2沈殿を混合した混合物を焼成して貴金属を含む複合酸化物を得ることにある。

【0061】

【発明の実施の形態】

本発明の一つの複合酸化物では、粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に Al_2O_3 、 CeO_2 及び ZrO_2 からなる金属酸化物又は固溶体が 50nm 以下の微粒子として分散している。したがって Al_2O_3 、 CeO_2 及び ZrO_2 が高分散状態であるので、耐熱性が向上するとともに、 CeO_2 の比表面積が大きいので高いOSCが発現される。

【0062】

またこの複合酸化物では、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なっている。例えば表面に Al_2O_3 が多い構成とすれば、 CeO_2 の表面濃度が低下するた

め、触媒としてRhを担持した場合にRhの劣化を抑制することができる。また表面に $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体が多い構成とすれば、触媒とした場合にPtの粒成長を抑制できるとともに初期活性が向上する。そしてこの複合酸化物は、大気中1000℃で10時間の耐久試験後も、 $70\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有している。

【0063】

この複合酸化物において、 CeO_2 及び ZrO_2 は少なくとも一部が固溶体となることが望ましい。これにより CeO_2 の耐熱性が向上し、高温耐久後も高いOSCが発現される。

【0064】

この複合酸化物においては、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることが望ましい。これにより Al_2O_3 の耐熱性が向上するとともに、希土類元素酸化物の固溶による CeO_2 のOSC低下を抑制することができる。希土類元素酸化物の90mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Sc, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 La_2O_3 が最も好ましい。

【0065】

そして La_2O_3 の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶し、かつ凝集粒子の表面に Al_2O_3 が多い構成とすれば、高いOSCを有するとともに耐熱性が格段に向上するため、900℃以上の高温領域で使用されるストイキバーン用の排ガス浄化用触媒として好適である。

【0066】

本発明のもう一つの複合酸化物では、粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に Al_2O_3 、 ZrO_2 及び TiO_2 からなる金属酸化物又は固溶体が50nm以下の微粒子として分散している。したがって Al_2O_3 、 ZrO_2 及び TiO_2 が高分散状態であるので、耐熱性が向上するとともに耐硫黄被毒性が向上する。

【0067】

またこの複合酸化物では、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なっている。表面に Al_2O_3 が多い構成とすれば、担持される貴金属を安定化することができる。また表面に $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体が多い構成とすれば、 SO_x が付着しにく

くなり耐硫黄被毒性が格段に向上する。そしてこの複合酸化物は、大気中 800℃で5時間の耐久試験後も、 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有している。

【0068】

この複合酸化物において、 ZrO_2 及び TiO_2 は少なくとも一部が固溶体となることが望ましい。これにより TiO_2 の耐熱性が向上し、高温耐久後も高い耐硫黄被毒性が発現される。

【0069】

この複合酸化物においては、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることが望ましい。これにより Al_2O_3 の耐熱性が向上するとともに、希土類元素酸化物の固溶による ZrO_2 - TiO_2 固溶体の耐硫黄被毒性の低下が抑制される。希土類元素酸化物の90mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Sc, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 La_2O_3 が最も好ましい。

【0070】

そして La_2O_3 の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶し、かつ凝集粒子の表面に ZrO_2 - TiO_2 固溶体が多い構成とした担体から調製された触媒は、高い耐硫黄被毒性を有するとともに耐熱性が格段に向上するため、 SO_x を含む雰囲気下における高温耐久後にもきわめて高い活性が発現される。

【0071】

さらに本発明のもう一つの複合酸化物では、粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に Al_2O_3 及び CeO_2 が50nm以下の微粒子として分散している。したがって CeO_2 としての比表面積が大きいため、リッチ～リーン変動雰囲気下における貴金属（特にPt）の粒成長を抑制することができる。

【0072】

またこの複合酸化物では、凝集粒子は表面と内部とで Al_2O_3 及び CeO_2 の分布が異なっている。表面に Al_2O_3 が多い構成とすれば、 CeO_2 の表面濃度が低下するため、触媒としてRhを担持した場合にRhの劣化を抑制することができる。また表面に CeO_2 固溶体が多い構成とすれば、担体表面の活性な酸素種が増加し、触媒の早期活性化が可能となる。そしてこの複合酸化物は、大気中 800℃で5時間の耐久

試験後も、 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有している。

【0073】

この複合酸化物において、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることが望ましい。これにより Al_2O_3 の耐熱性が向上する。希土類元素酸化物の90mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Sc, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 La_2O_3 が最も好ましい。

【0074】

そして La_2O_3 の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶し、かつ凝集粒子の表面に Al_2O_3 が多い構成とすれば、 Al_2O_3 の耐熱性が格段に向上し CeO_2 粒子どうしの介在物として安定して存在する。したがって高温耐久後も CeO_2 の比表面積が高く維持されるため、貴金属の粒成長を格段に抑制することができ高活性が維持される。

【0075】

そして本発明のもう一つの複合酸化物は、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 の金属酸化物又は固溶体からなり、 CeO_2 中への Y_2O_3 の固溶率が10モル%以下であり、 ZrO_2 への Y_2O_3 の固溶率が90モル%以上である。したがって CeO_2 - Al_2O_3 複合酸化物粉末と ZrO_2 - Y_2O_3 固溶体粉末とが微粒子状態で共存するため、リーン定常耐久試験後にも貴金属（特にPt）の粒成長が抑制され高い活性を示す触媒とすることができ。

【0076】

この複合酸化物は、粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 からなる金属酸化物又は固溶体が50nm以下の微粒子として分散していることが望ましい。これにより貴金属を一層高分散状態で担持することができ、粒成長を一層抑制できるとともにHCの低温着火性が格段に向上する。

【0077】

またこの複合酸化物においては、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なることが望ましい。例えば表面にAl及びCeが多い構成とすればストイキ雰囲気下での活性が向上し、また表面にZr及びYが多い構成とすればリーン定常時の活性が向上する。そしてこの複合酸化物は、大気中 800℃で5時間の耐久試験後

も、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有している。

【0078】

この複合酸化物において、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることが望ましい。これにより Al_2O_3 の耐熱性が向上する。希土類元素酸化物の90mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Sc, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 La_2O_3 が最も好ましい。

【0079】

そして La_2O_3 の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶することにより、 Al_2O_3 の耐熱性が格段に向上し CeO_2 粒子どうしの介在物として安定して存在する。したがって高温耐久後も CeO_2 の比表面積が高く維持されるため、貴金属の粒成長を一層抑制することができ高活性が維持される。

【0080】

そして上記複合酸化物を製造できる本発明の複合酸化物の製造方法の一つでは、金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数の酸塩の水溶液を逐次添加して沈殿物を生成している。この方法を逐次共沈法と称する。この逐次共沈法によれば、先ず先に添加された水溶液から酸塩が中和され金属水酸化物として析出する。そして後から添加された酸塩水溶液が中和されると、新しい金属水酸化物は先に生成している析出物を核としてその表面に優先的に析出し、沈殿する。あるいは析出物を介在物としてその粒界に析出し、沈殿する。

【0081】

したがってこの沈殿物を焼成して得られる複合酸化物では、一次粒子が凝集して生成する凝集粒子において、中心部分と表面部分とで金属元素の分布が異なることとなり、本発明の製造方法によれば用いる酸塩の種類を適切に選択することで上記した本発明の複合酸化物を容易に製造することができる。

【0082】

酸塩としては必要とされる水への溶解度を有するものであれば特に制限がないが、硝酸塩が特に好ましく用いられる。またアルカリ水溶液に用いられるアルカ

りとしては、焼成時に消失するアンモニアが特に望ましい。

【0083】

また酸塩の水溶液を添加するには、酸塩の水溶液を一度に添加するのが好ましい。これにより沈殿粒子の粒径をより微細とすることができ、50nm以下の微粒子が凝集した20 μ m以下の凝集粒子からなる複合酸化物を容易に製造することができる。そして逐次添加するには、2段階以上の複数段階で行うことができ、段階の上限は特に規制されない。

【0084】

そしてもう一つの発明の複合酸化物の製造方法では、第1金属元素を含む水溶液から第1金属元素を含む第1沈殿を生成し、第1金属元素とは別の第2金属元素を含む水溶液から第2金属元素を含む第2沈殿を生成し、第1沈殿と第2沈殿を混合した混合物を焼成している。

【0085】

第1沈殿と第2沈殿は、別々の容器内で生成させてそれらを混合してもよいし、同一容器内で生成させて混合することもできる。同一容器内で生成させるには、先ず第1金属元素を含む水溶液とその酸量を中和する量のアルカリ水溶液とを接触させて第1沈殿を生成し、その後さらに第2金属元素を含む水溶液とその酸量を中和する量のアルカリ水溶液を添加して第2沈殿を生成すればよい。なお第3あるいは第4の沈殿をさらに混合してもよいし、第2沈殿生成後に第3あるいは第4の沈殿を生成してもよい。

【0086】

第1金属元素を含む水溶液及び第2金属元素を含む水溶液としては特に制限されないが、上記したと同様に、金属硝酸塩水溶液が好適である。またアルカリ水溶液としてはアンモニア水が好適である。

【0087】

本発明の排ガス浄化用触媒は、上記した本発明の複合酸化物を担体とし、それに貴金属を担持している。貴金属としてはPt, Rh, Pd, Irなどが例示され、各種複合酸化物の特性に応じてリーンバーン用、ストイキバーン用、変動雰囲気用、低温用、高温用などに使い分けることができる。そして本発明の複合酸化物の説

明で述べたように、担体の特性に応じてPtの粒成長が抑制され、Rhの劣化が抑制され、硫黄被毒が抑制され、耐熱性が向上するといった効果が発現される。なお貴金属の担持量は従来と同様とすることができる。

【0088】

また本発明の排ガス浄化用触媒を製造する場合、貴金属を後担持するのではなく、本発明の複合酸化物を製造する際の水溶液中に貴金属を含ませておくこともできる。貴金属は、硝酸塩、錯体などとして水溶性化合物の状態で水溶液中に含ませることができる。

【0089】

そしてこのような製造方法によれば、貴金属が沈殿に取り込まれた状態の沈殿物が生成し、それを焼成することで複合酸化物の凝集粒子中に貴金属が含まれた触媒粒子が得られる。したがって触媒粒子中には貴金属が高分散状態で均一に存在し、かつ貴金属粒子は酸化物粒子によって取り囲まれた状態となっているため、活性が向上するとともに粒成長も一層抑制される。

【0090】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

(1) Al, Ce, Zr, La系複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例1～7及び比較例1～2に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表1に示す。

【0091】

【表 1】

	含まれる金属元素とモル比							
	水溶液A				水溶液B			
	Al	Ce	Zr	La	Al	Ce	Zr	La
実施例 1	1	1	1	—	8.4	—	—	0.12
実施例 2	1	1	1	—	8.4	—	—	0.12
実施例 3	—	1	1	—	9.4	—	—	0.12
実施例 4	—	1	1	—	9.4	—	—	0.12
実施例 5	0.5	1	1	—	8.9	—	—	0.12
実施例 6	2	1	1	—	7.4	—	—	0.12
実施例 7	3	1	1	—	6.4	—	—	0.12
実施例 8	1	1	1	—	8.4	—	—	—
実施例 9	8.4	—	—	—	1	1	1	—
実施例 10	9.4	—	—	—	—	1	1	—
実施例 11	—	1	1	—	9.4	—	—	—
比較例 1	9.4	1	1	0.12	—	—	—	—
比較例 2	9.4	1	1	—	—	—	—	—

【0092】

(実施例 1)

硝酸アルミニウム 9 水和物 1.0 モルと、硝酸セリウム 6 水和物 1.0 モルと、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物 1.0 モルと、濃度 30 重量%の過酸化水素水 (H_2O_2 として 1.1 モル含有) 124 g を純水 2500 cm^3 に溶解し、水溶液 A を調製した。

【0093】

一方、硝酸アルミニウム 9 水和物 8.4 モルと、硝酸ランタン 6 水和物 0.12 モルを純水 2500 cm^3 に溶解し、水溶液 B を調製した。

【0094】

さらに全ての硝酸根を中和できる量の 1.2 倍モルの NH_3 を含む中和水溶液を 2500 cm^3 調製した。

【0095】

反応容器に中和水溶液の全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液 A を加え、そのまま 1 時間攪拌後、水溶液 B を加えさらに 1 時間攪拌した。得られた沈殿物 (酸化物前駆体) を濾過・洗浄し、大気中にて 300℃ で 3 時間乾燥し、さらに 500℃ で 1 時間仮焼した。この仮焼粉末を大気中にて 700℃ で 5 時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径 $D_{50} \approx 10 \mu\text{m}$ に粉砕して、複合酸化物粉末を調製した。

【0096】

この複合酸化物粉末は、模式的構成を図1に示すように、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子1からなり、凝集粒子1は粒径 10nm 以下の3種類の一次粒子10, 11, 12がほぼ均一に分散して構成されている。一次粒子10は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物からなり、一次粒子11は $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体からなり、一次粒子12は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 複合酸化物からなる。 La_2O_3 は一次粒子10, 11には全く含まれていない。また一次粒子10, 12が凝集粒子1の表面側に多く分布し、一次粒子11は凝集粒子1の内部に多く分布している。

【0097】

この複合酸化物粉末 400 g と、硝酸アルミニウム 6 水和物 42 g と、ギーバーマイト 7.2 g と、純水 300 g とを湿式ボールミルにて粉碎・混合し、メジアン径 $D_{50} = 7\mu\text{m}$ のスラリーを調製した。このスラリーをコーゼライト製ハニカム担体基材（400セル/インチ）に 200g/L コートし、 110°C で通風乾燥した後、 600°C で1時間焼成してコート層を形成した。その後、 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ 水溶液と $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を用いてPtとRhを順次担持し、大気中にて焼成して触媒を調製した。焼成条件は、Ptの場合には 300°C で1時間とし、Rhの場合には 120°C で6時間とした。Ptは 1.5g/L 担持され、Rhは 0.3g/L 担持されている。

【0098】

（実施例2）

反応容器に中和水溶液全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液Bを加え、そのまま1時間攪拌後、水溶液Aを加えたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0099】

この複合酸化物粉末の模式的構成は、実施例1と同様であるが、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体からなる一次粒子11が凝集粒子1の表面側に多く分布し、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 複合酸化物からなる一次粒子12及び $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ からなる一次粒子10は凝集粒子1の内部に多く分布している。この複合酸化物を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0100】

(実施例 3)

硝酸セリウム 6 水和物 1.0 モルと、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物 1.0 モルと、濃度 30 重量%の過酸化水素水 (H_2O_2 として 1.1 モル含有) 124 g を純水 2500 cm^3 に溶解し、水溶液 A を調製した。

【0 1 0 1】

硝酸アルミニウム 9 水和物 9.4 モルと、硝酸ランタン 6 水和物 0.12 モルを純水 2500 cm^3 に溶解し、水溶液 B を調製した。

【0 1 0 2】

この水溶液 A と水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末は、粒径 10 nm 以下の 2 種類の一次粒子がほぼ均一に分散して構成され、 CeO_2 - ZrO_2 固溶体よりなる一次粒子と、 Al_2O_3 - La_2O_3 複合酸化物よりなる一次粒子とから構成されている。 Al_2O_3 - La_2O_3 複合酸化物からなる一次粒子が凝集粒子の表面に多く分布し、 CeO_2 - ZrO_2 固溶体よりなる一次粒子が凝集粒子の内部に多く分布している。

【0 1 0 3】

この複合酸化物を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【0 1 0 4】

(実施例 4)

反応容器に中和水溶液全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら実施例 3 と同様の水溶液 B を加え、そのまま 1 時間攪拌後、実施例 3 と同様の水溶液 A を加えたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0 1 0 5】

この複合酸化物粉末の模式的構成は、実施例 3 と同様であるが、 CeO_2 - ZrO_2 固溶体よりなる一次粒子が凝集粒子の表面に多く分布し、 Al_2O_3 - La_2O_3 複合酸化物からなる一次粒子が凝集粒子の内部に多く分布している。この複合酸化物を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【0 1 0 6】

(実施例 5 ~ 7)

水溶液 A 及び水溶液 B 中の硝酸アルミニウム濃度が異なること以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製し、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【0107】

(実施例 8～11)

硝酸ランタンを用いず、表 1 に示す組成の水溶液 A と水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【0108】

(比較例 1)

硝酸アルミニウム 9 水和物 4.7 モルと、硝酸セリウム 6 水和物 1.0 モルと、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物 1.0 モルと、硝酸ランタン 6 水和物 0.12 モルと、濃度 30 重量%の過酸化水素水 (H_2O_2 として 1.1 モル含有) 124 g を純水 1400cm^3 に溶解し、水溶液 A を調製した。

【0109】

さらに全ての硝酸根を中和できる量の 1.2 倍モルの NH_3 を含む 2000cm^3 の水溶液を調製した。

【0110】

反応容器に中和水溶液全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液 A のみを加えたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0111】

この複合酸化物粉末は模式的構成を図 2 に示すように、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子 2 からなり、凝集粒子 2 は粒径 10nm 以下の 4 種類の一次粒子 20, 21, 22, 23 がほぼ均一に分散して構成されている。一次粒子 20 は Al_2O_3 からなり、一次粒子 21 は CeO_2-ZrO_2 固溶体からなり、一次粒子 22 は $Al_2O_3-La_2O_3$ 複合酸化物からなり、一次粒子 23 は $La_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ 固溶体からなる。凝集粒子 2 は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっている。

【0112】

この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【0113】

(比較例2)

硝酸アルミニウム9水和物 4.7モルと、硝酸セリウム6水和物 1.0モルと、オキシ硝酸ジルコニル2水和物 1.0モルと、濃度30重量%の過酸化水素水 (H_2O_2 として 1.1モル含有) 124 g を純水 $5000cm^3$ に溶解し、水溶液Aを調製した。

【0114】

さらに全ての硝酸根を中和できる量の 1.2倍モルの NH_3 を含む $2000cm^3$ の水溶液を調製した。

【0115】

反応容器に中和水溶液全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液Aのみを加えたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0116】

この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

(2) Al, Zr, Ti, La系複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例12～15及び比較例3～4に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表2に示す。

【0117】

【表2】

	含まれる金属元素とモル比							
	水溶液A				水溶液B			
	Al	Zr	La	Ti	Al	Zr	La	Ti
実施例12	1	0.6	—	0.4	3.7	—	—	—
実施例13	3.7	—	—	—	1	0.6	—	0.4
実施例14	1	0.6	—	0.4	3.7	—	0.06	—
実施例15	3.7	—	0.06	—	1	0.6	—	0.4
比較例3	4.7	0.6	—	0.4	—	—	—	—
比較例4	4.7	0.6	0.06	0.4	—	—	—	—

【0118】

(実施例12～15)

Ti源として四塩化チタン溶液を用い、表2に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸

化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【0 1 1 9】

(比較例 3 ～ 4)

Ti 源として四塩化チタン溶液を用い、表 2 に示す組成の水溶液 A のみを用いたこと以外は比較例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

(3) Al, Ce, La 系複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例 16 ～ 19 及び比較例 5 ～ 6 に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表 3 に示す。

【0 1 2 0】

【表 3】

	含まれる金属元素とモル比					
	水溶液 A			水溶液 B		
	Al	Ce	La	Al	Ce	La
実施例 16	1	5	—	1	—	0.03
実施例 17	1	—	0.03	1	5	—
実施例 18	1	5	—	1	—	—
実施例 19	1	—	—	1	5	—
比較例 5	2	5	0.03	—	—	—
比較例 6	2	5	—	—	—	—

【0 1 2 1】

(実施例 16 ～ 19)

表 3 に示す組成の水溶液 A と水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【0 1 2 2】

(比較例 5 ～ 6)

表 3 に示す組成の水溶液 A のみを用いたこと以外は比較例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

(4) Al, Ce, Zr, Y 系複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例20～27及び比較例7～8に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表4に示す。

【 0 1 2 3 】

【表 4】

含まれる金属元素とモル比														
水溶液 A					水溶液 B					水溶液 C				
Al	Ce	Zr	La	Y	Al	Ce	Zr	La	Y	Al	Ce	Zr	La	Y
実施例20	0.4	1	—	—	—	—	0.6	—	0.4	—	—	—	—	—
実施例21	—	—	0.6	0.4	1	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例22	0.2	1	—	—	0.2	—	0.6	—	0.4	—	—	—	—	—
実施例23	0.2	—	0.6	0.4	0.2	1	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例24	0.2	1	—	—	0.2	—	—	0.01	—	—	—	0.6	—	0.4
実施例25	—	—	0.6	0.4	0.2	—	—	0.01	—	0.2	1	—	—	—
実施例26	0.2	1	—	—	0.1	—	—	0.01	—	0.1	—	0.6	—	0.4
実施例27	0.5	—	0.6	0.4	0.1	—	—	0.01	—	0.2	1	—	—	—
比較例 7	0.4	1	0.6	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 8	0.4	1	0.6	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0124】

(実施例20～23)

Y源として硝酸イットリウム6水和物を用い、表4に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0125】

(実施例24)

硝酸アルミニウム9水和物 0.2モルと、硝酸セリウム6水和物1モルと、濃度30重量%の過酸化水素水 (H_2O_2 として 1.1モル含有) 124gを純水 $1500cm^3$ に溶解し、水溶液Aを調製した。

【0126】

また硝酸アルミニウム9水和物 0.2モルと、硝酸ランタン6水和物0.01モルを純水 $500cm^3$ に溶解し、水溶液Bを調製した。

【0127】

さらに、オキシ硝酸ジルコニル2水和物 0.6モルと、硝酸イットリウム 0.4モルを純水 $1000cm^3$ に溶解し、水溶液Cを調製した。

【0128】

さらに全ての硝酸根を中和できる量の 1.2倍モルの NH_3 を含む中和水溶液を $1000cm^3$ 調製した。

【0129】

反応容器に中和水溶液の全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液Aを加え、そのまま1時間攪拌後、水溶液Bを加えさらに1時間攪拌後、水溶液Cを加えさらに1時間攪拌した。得られた沈殿物(酸化物前駆体)を濾過・洗浄し、大気中にて $300^\circ C$ で3時間乾燥し、さらに $500^\circ C$ で1時間仮焼した。この仮焼粉末を大気中にて $700^\circ C$ で5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径 $D50 \approx 10 \mu m$ に粉碎して、複合酸化物粉末を調製した。

【0130】

この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0131】

(実施例25~27)

表4に示す組成の水溶液Aと水溶液B及び水溶液Cを用いたこと以外は実施例

24と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【0 1 3 2】

(比較例 7 ～ 8)

表 4 に示す組成の水溶液 A のみを用いたこと以外は比較例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

【0 1 3 3】

<試験・評価>

それぞれの触媒を 35cm^3 のテストピース形状に切り出し、モデルガスを流通させる耐久試験をそれぞれ行った。

【0 1 3 4】

実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 2 の触媒については、表 5 に示すモデルガスを表 5 に示す条件にて流し、 1050°C で 10 時間の耐久試験を行った。

【0 1 3 5】

【表 5】

	CO(75%)/H ₂ (25%) (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂	変動時間 (sec)	流量 (L/min)
Rich	1	0	3	3	残部	10	20
Lean	1	4	3	3	残部	10	20

【0 1 3 6】

実施例 12 ～ 15 及び比較例 3 ～ 4 の触媒については、表 6 に示すモデルガスを表 6 に示す条件にて流し、 800°C で 5 時間の耐久試験を行った。

【0 1 3 7】

【表 6】

	CO(75%)/H ₂ (25%) (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	H ₂ O (%)	N ₂	変動時間 (sec)	流量 (L/min)
Rich	1	0	3	200	3	残部	10	20
Lean	1	4	3	200	3	残部	10	20

【0138】

実施例16～19及び比較例5～6の触媒については、表5に示すモデルガスを表5に示す条件にて流し、800℃で5時間の耐久試験を行った。

【0139】

実施例20～27及び比較例7～8の触媒については、表7に示すモデルガスを表7に示す条件にて流し、800℃で5時間の耐久試験を行った。

【0140】

【表 7】

	CO(75%)/H ₂ (25%) (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂	流量 (L/min)
Lean	1	4	3	3	残部	20

【0 1 4 1】

耐久試験後の各触媒を常圧固定床流通型触媒評価装置に配置し、実施例 1 ～19 及び比較例 1 ～6 の触媒については表 8 に示すモデルガスを表 8 に示す条件で流通させ、実施例 20 ～27 及び比較例 7 ～8 の触媒については表 9 に示すモデルガスを表 9 に示す条件で流通させ、それぞれ 100℃ から 400℃ まで 10℃ / 分の速度で昇温した。

【0 1 4 2】

【表8】

	CO(75%)/H ₂ (25%) (%)	C ₃ H ₈ (%)	NO _x (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂	変動時間 (sec)	流量 (L/min)
Rich	2	0.1	0.16	0.325	3	3	残部	1	20
Lean	1	0.1	0.16	1.325	3	3	残部	1	20

【0143】

【表 9】

Lean	CO(75%)/H ₂ (25%) (%)	C ₃ H ₈ (%)	NO _x (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂	流量 (L/min)
	1	0.1	0.16	0.325	3	3	残部	20

【0144】

そしてそれぞれの触媒について昇温時のHC、CO及びNO_xの浄化率を連続的に測定し、50%浄化した時の温度（50%浄化温度）を求めた。そのうち活性の差が最も明確であったHC50%浄化温度の結果を表10に示す。

【0145】

また各触媒について耐久試験前後のコート層の BET比表面積を測定し、その結果を表10に併せて示す。表10において、「Fresh」は耐久試験前を示し、「Aged

」は耐久試験後を示す。

【0146】

【表10】

	複合酸化物粉末を 構成する金属元素	BET比表面積(m ² /g)		HC-50% 浄化温度(°C)
		Fresh	Aged	
実施例1	Al, Ce, Zr, La	150	78	244
実施例2	Al, Ce, Zr, La	155	83	261
実施例3	Al, Ce, Zr, La	148	79	266
実施例4	Al, Ce, Zr, La	145	79	261
実施例5	Al, Ce, Zr, La	150	76	241
実施例6	Al, Ce, Zr, La	147	75	248
実施例7	Al, Ce, Zr, La	145	72	250
実施例8	Al, Ce, Zr	151	72	258
実施例9	Al, Ce, Zr	153	76	262
実施例10	Al, Ce, Zr	156	75	268
実施例11	Al, Ce, Zr	152	71	263
比較例1	Al, Ce, Zr, La	140	65	272
比較例2	Al, Ce, Zr	170	65	270
実施例12	Al, Zr, Ti	145	84	237
実施例13	Al, Zr, Ti	148	83	239
実施例14	Al, Zr, Ti, La	160	87	232
実施例15	Al, Zr, Ti, La	157	88	235
比較例3	Al, Zr, Ti	156	72	245
比較例4	Al, Zr, Ti, La	152	75	244
実施例16	Al, Ce, La	81	52	205
実施例17	Al, Ce, La	85	58	210
実施例18	Al, Ce	80	50	212
実施例19	Al, Ce	82	51	214
比較例5	Al, Ce, La	71	40	218
比較例6	Al, Ce	70	39	217
実施例20	Al, Ce, Zr, Y	130	56	207
実施例21	Al, Ce, Zr, Y	120	52	206
実施例22	Al, Ce, Zr, Y	122	55	204
実施例23	Al, Ce, Zr, Y	128	51	205
実施例24	Al, Ce, Zr, Y, La	135	62	203
実施例25	Al, Ce, Zr, Y, La	131	60	202
実施例26	Al, Ce, Zr, Y, La	128	63	200
実施例27	Al, Ce, Zr, Y, La	127	59	199
比較例7	Al, Ce, Zr, Y	127	46	215
比較例8	Al, Ce, Zr, Y, La	124	45	214

【0147】

先ず実施例1と比較例1の比較より、実施例1の触媒の担体は比較例1の触媒の担体と同一組成であるにも関わらず、実施例1の方が耐久後の比表面積の低下度合いが小さくきわめて高い耐熱性を示し、その結果、耐久後のHC50%浄化温度が低く高い活性が維持されている。これは、実施例1の担体を逐次共沈法で製造したことに起因し、 La_2O_3 が Al_2O_3 にのみ含まれていることによる効果である。

【0148】

また実施例2と比較例1を比較しても実施例2の方が耐久後の活性が高く、逐次共沈法により沈殿させる順序にはあまり影響されないことがわかる。

【0149】

しかし実施例1と実施例2を比較すると、実施例2よりも実施例1が優れている。つまり逐次共沈法において、Al、Ce及びZrを含む水溶液から先に沈殿させ、その後Al及びLaを含む水溶液から沈殿させることで、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 複合酸化物からなる一次粒子12を凝集粒子1の表面側に多く分布させ、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体からなる一次粒子11を凝集粒子1の内部に多く分布させるのがより望ましいことがわかる。

【0150】

また実施例1、実施例3及び実施例5～7の比較より、水溶液A中のAl元素の含有量は、 $\text{Ce/Zr} = 1/1$ に対して0.5以上とし、残りのAlを使用液B中に含有させることが望ましいことがわかる。これは、 La_2O_3 と選択的に固溶して耐熱性が向上した Al_2O_3 の量と、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体を高分散化するために介在する Al_2O_3 の量とのバランスが取れているためと考えられる。

【0151】

そして実施例8～11と比較例2とを比較すると、実施例8～11が耐久後も高い活性を示し、これは逐次共沈法により担体を製造した効果であることが明らかである。

【0152】

次に実施例12と比較例3を比較すると、実施例12の方が耐久後も高い活性を示している。これは逐次共沈法により担体を製造した効果であることが明らかであり、実施例12では凝集粒子の表面側に $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体が多く分布し、これにより硫黄被毒が抑制されたことに起因する効果であると考えられる。

【0153】

また実施例12と実施例14を比較すると、実施例14の方が耐久後の活性が高く、これは水溶液BにさらにLaを含有した効果である。すなわち La_2O_3 を Al_2O_3 に選択的に固溶させることにより、 Al_2O_3 の耐熱性が向上し、かつ $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体

の耐硫黄被毒性の低下が防止されたことに起因していると考えられる。

【0154】

さらに実施例14と実施例15の比較より、逐次共沈の順序を逆にして、先にAl及びLaを含む水溶液から沈殿させ、凝集粒子の表面側に $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体を多く分布させることが好ましいこともわかる。これにより硫黄被毒を一層抑制できるためと考えられる。

【0155】

一方、実施例16は比較例5より耐久後の活性に優れ、実施例18は比較例6より耐久後の活性に優れている。これは逐次共沈法により担体を製造した効果であることが明らかであり、実施例16及び実施例18では凝集粒子の表面側に Al_2O_3 が多く分布しているため CeO_2 の表面濃度が低くなりRhの劣化が抑制されたためと考えられる。

【0156】

また実施例16～19の比較より、 La_2O_3 を Al_2O_3 に選択的に固溶させることによって耐熱性が向上していることがわかる。

【0157】

さらに、実施例20～23は比較例7より耐久後の活性に優れ、実施例24～27は比較例8より耐久後の活性に優れている。これは逐次共沈法により担体を製造した効果であることが明らかであり、実施例20～27では $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ と $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ の2種類の複合酸化物が個別に存在しているのに対し、比較例では CeO_2 は $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ に固溶しているためと考えられる。

【0158】

そして実施例20～23と実施例24～27を比較すると、 La_2O_3 を Al_2O_3 に選択的に固溶させることによって耐久後の活性が一層向上することが明らかである。

【0159】

また実施例20～23は耐久後の活性がほぼ同等であり、また実施例24～27も耐久後の活性がほぼ同等であるので、逐次共沈法における順序は問われないことがわかる。

【0160】

【発明の効果】

すなわち本発明の複合酸化物によれば、複合酸化物を構成する各金属元素の特徴が最大に発現され、排ガス浄化用触媒の担体としてきわめて有用である。そしてこの複合酸化物を担体として用いた排ガス浄化用触媒によれば、耐熱性や耐硫黄被毒性などに優れているので、高温耐久後の活性低下が抑制される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例 1 で調製された複合酸化物の構成を示す模式的な説明図である。

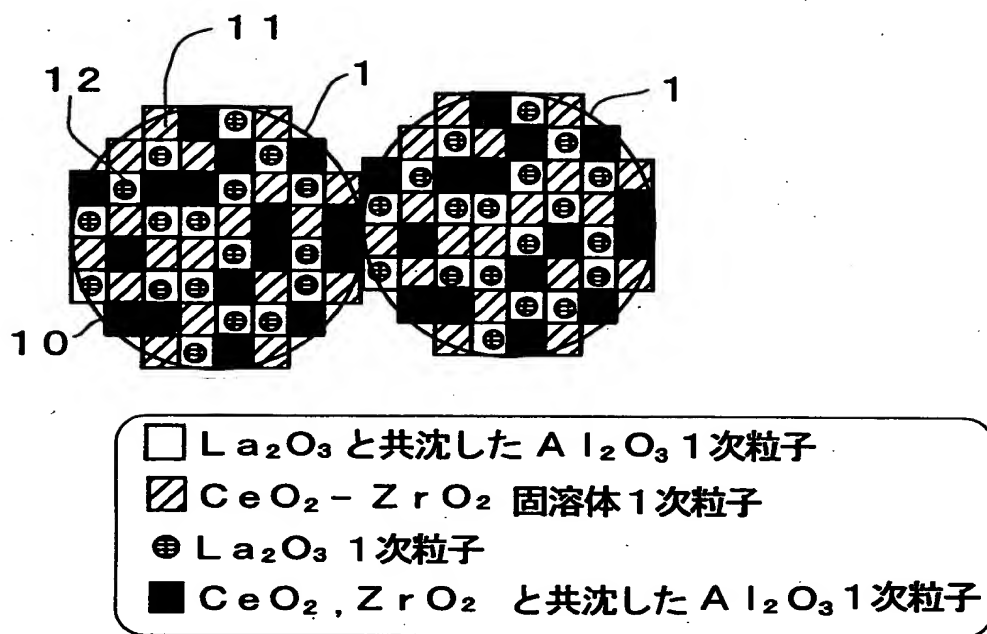
【図 2】 比較例 1 で調製された複合酸化物の構成を示す模式的な説明図である。

【符号の説明】

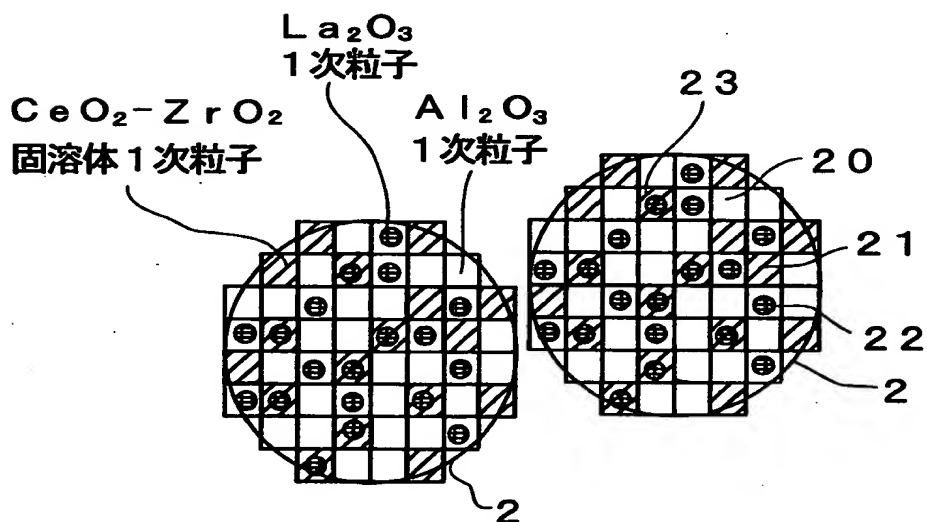
1 : 凝集粒子	10 : 一次粒子 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$)
11 : 一次粒子 ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$)	12 : 一次粒子 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$)

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複合酸化物を構成する各金属元素の特徴が最大に発現され、排ガス浄化用触媒の担体として有用な複合酸化物とする。

【解決手段】 金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数の酸塩を逐次添加して沈殿物を生成し、沈殿物を焼成する。これにより粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に例えば Al_2O_3 、 CeO_2 及び ZrO_2 からなる酸化物又は固溶体が 50nm 以下の微粒子として分散し、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なる複合酸化物を製造する。

例えば表面に Al_2O_3 が多い構成とすれば、 CeO_2 の表面濃度が低下するため、触媒としてRhを担持した場合にRhの劣化を抑制することができる。またAlとLaを含む水溶液から沈殿させれば、 La_2O_3 は Al_2O_3 のみに含まれ Al_2O_3 の耐熱性が向上するとともに、 CeO_2 - ZrO_2 に固溶して OSCが低下するのを抑制できる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日	1990年 9月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
氏 名	株式会社豊田中央研究所